

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Extraction of krypton or x non-enrich d mixtur

### Extraction of krypton or xenon-enriched mixtur

Patent Number:	DE19855485
Publication date:	1999-06-10
Inventor(s):	LOCHNER STEFAN DIPLO.ING (DE)
Applicant(s):	LINDE AG (DE)
Requested Patent:	DE19855485
Application Number:	DE19981055485 19981201
Priority Number(s):	DE19981055485 19981201
IPC Classification:	C01B23/00; F25J3/04
EC Classification:	F25J3/04N
EC Classification:	F25J3/04N
Equivalents:	

#### Abstract

The extraction system is integrated into an air separation plant with a double column (1) having a high-pressure section (2) and a low-pressure section (3). A krypton/xenon-rich fraction is taken from the low-pressure column at (16) and passed into a material exchange column (15). The major portion enters the column near its middle at (25) whilst a minor portion enters the head at (26). The other component of the fraction is oxygen. In an alternative method the fraction is injected in its entirety at (25) whilst almost pure oxygen is injected in the head. Nitrogen (18), as the inert gas, is passed into the base of the column at (19). The krypton/xenon-rich mixture then collects at the base of the column and is withdrawn at (23). In the above description all gases are liquefied except that, at the base, an evaporator (21) vaporizes the product, gaseous nitrogen being used as the heat exchange medium.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑩ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 55 485 A 1

⑤ Int. Cl. 6:

C 01 B 23/00

F 25 J 3/04

⑪ Aktenzeichen: 198 55 485.0  
⑫ Anmeldetag: 1. 12. 98  
⑬ Offenlegungstag: 10. 6. 99

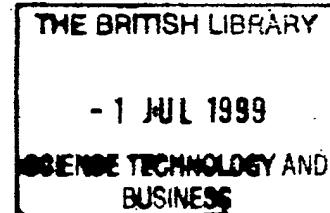
Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑪ Anmelder:

Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑫ Erfinder:

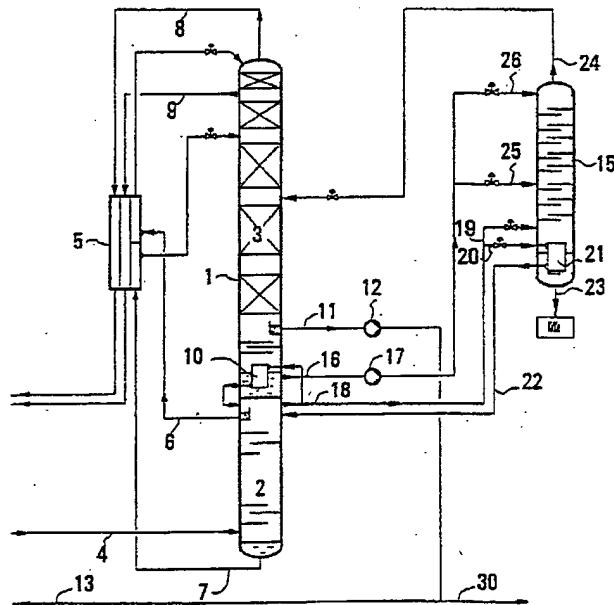
Lochner, Stefan, Dipl.-Ing., 85567 Grafing, DE



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs durch Gegenstrom-Stoffaustausch

⑤ Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs aus einer krypton- und xenonhaltigen Fraktion durch Gegenstrom-Stoffaustausch in einem Rektifiziersystem, das eine Austauschsäule (15) aufweist. Eine krypton- und xenonhaltige Fraktion (16) wird mindestens zu einem ersten Teil (25) der Austauschsäule (15) an einer Zwischenstelle zugeführt. Dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) wird ein Inertgas (19) zugeführt. Das krypton- und/oder xenonangereicherte Gemisch (23) wird aus dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) abgezogen. Dem oberen Bereich der Austauschsäule (15) wird eine flüssige Sauerstofffraktion (26, 27) zugeführt.



DE 198 55 485 A 1

DE 198 55 485 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemischs aus einer krypton- und xenonhaltigen Fraktion durch Gegenstrom-Stoffaustausch in einer Austauschsäule, wo bei bei dem Verfahren eine krypton- und xenonhaltige Fraktion mindestens zu einem ersten Teil der Austauschsäule an einer Zwischenstelle zugeführt wird, wobei dem unteren Bereich der Austauschsäule ein Inertgas zugeführt wird und wobei das krypton- und/oder xenonangereicherte Gemisch aus dem unteren Bereich der Austauschsäule abgezogen wird.

Ein derartiger Prozeß ist in EP 222026 und in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 198 23 526 beschrieben.

Ähnliche Verfahren zur Krypton- beziehungsweise Xenongewinnung sind aus Streich, Daimer, Gewinnung von Edelgasen in Luft- und Ammoniakanlagen, Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, 37/1975, 10-14, aus DE 11 22 088 B, US 4401448 und EP 218741 A bekannt. Bei all diesen Verfahren wird Argon oder Stickstoff als Inertgas verwendet. Das krypton- und xenonangereicherte Gemisch, das die Austauschsäule als Sumpfprodukt verläßt, weist nicht nur einen erhöhten Gehalt an diesen relativ schwerflüchtigen Komponenten auf, sondern ist außerdem praktisch frei von Sauerstoff.

Die beiden erstgenannten Verfahren aus dem Stand der Technik zeigen die Zufuhr der krypton- und xenonhaltigen Fraktion an eine Zwischenstelle der Austauschsäule. Als Rücklaufflüssigkeit für die Austauschsäule wird flüssiger Stickstoff auf deren Kopf aufgegeben. Diese Prozeßführung ermöglicht eine relativ hohe Ausbeute an Krypton und/oder Xenon. Dennoch ist das Verfahren einer weiteren Verbesserung zugänglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, die wirtschaftlich besonders günstig betrieben werden können.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß dem oberen Bereich der Austauschsäule eine flüssige Sauerstofffraktion zugeführt wird.

Unter Sauerstofffraktion wird hier reiner Sauerstoff oder ein Gemisch mit einem Sauerstoffgehalt von mindestens 25%, vorzugsweise mindestens 50% verstanden. (Alle Prozentangaben beziehen sich hier und im folgenden auf die molare Menge, soweit nichts anderes angegeben ist.)

Die Zwischenstelle, an der das krypton- und xenonhaltige Gemisch der Austauschsäule zugeführt wird, kann auf 60 bis 80%, vorzugsweise 70 bis 80% der Höhe der Austauschsäule (gemessen in Anzahl der theoretischen Böden) liegen. Die Gesamtzahl von theoretischen Böden beträgt zum Beispiel 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 25. Die Einspeisung geschieht in der Regel im flüssigen Zustand.

Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, daß die Aufgabe einer Sauerstofffraktion auf die Austauschsäule keine Verschlechterung hinsichtlich des Austauschprozesses in dieser Säule gegenüber der Verwendung von Stickstoff bewirkt. Durch den verringerten Verbrauch an Stickstoff ergibt sich eine erhöhte Stickstoffausbeute. Dies bedeutet beispielsweise dann einen besonders großen Vorteil, wenn die Krypton-Xenon-Gewinnung in einen Luftzerlegungsprozeß eingebunden ist, dessen Hauptprodukt durch Stickstoff gebildet wird.

Für die Auswahl der Sauerstofffraktion gibt es zwei bevorzugte Varianten:

Die Produktausbeute an anderen Produkten des Rektifiziersystems (zum Beispiel Sauerstoff und/oder Stickstoff) wird am wenigsten beeinträchtigt, wenn die flüssige Sauer-

stofffraktion durch einen zweiten Teil der krypton- und xenonhaltigen Fraktion gebildet wird.

Die Einspeisestelle dieses zweiten Teils liegt vorzugsweise am Kopf der Austauschsäule oder jedenfalls an einer Zwischenstelle, die mindestens einen praktischen oder theoretischen oberhalb der Zwischenstelle angeordnet ist, an der der erste Teil eingespeist wird. In diesem Fall bilden beispielsweise 60 bis 90%, vorzugsweise 70 bis 80% der krypton- und xenonhaltigen Fraktion den ersten Teil; der Rest wird dem oberen Bereich, zum Beispiel dem Kopf, der Austauschsäule zugeleitet.

Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, daß trotz der ausschließlichen Einleitung einer nicht kryptonfreien Fraktion in den Kopf der Austauschsäule eine akzeptable Ausbeute an Krypton erreicht werden kann. Sie beträgt beispielsweise 80 bis 95%, vorzugsweise 87 bis 94% bezogen auf die in dem krypton- und xenonhaltigen Gemisch enthaltene Kryptomenge.

Alternativ oder ergänzend kann kryptonarmer Flüssigsauerstoff in den oberen Bereich der Austauschsäule eingeleitet werden. Dies führt zu einer weiteren erhöhten Ausbeute an Krypton und/oder Xenon. Unter "kryptonarm" wird hier eine Kryptonkonzentration verstanden, die geringer als diejenige der krypton- und xenonhaltigen Fraktion ist und insbesondere 100 ppm oder weniger beträgt. Der kryptonarme Sauerstoff kann beispielsweise aus einem Speichertank oder aus einer Luftzerlegungsanlage herangeführt werden.

Bei dieser Ausführungsform der Erfindung kann die Austauschsäule im übrigen so gefahren werden, daß sie gleichzeitig als Methan-Ausschleussäule wirkt, das heißt Methan wird nicht vollständig mit dem Krypton in den Sumpf ausgewaschen, sondern verläßt die Säule zum Teil mit dem Kopfgas.

Die Austauschsäule und gegebenenfalls nachfolgende Schritte können unabhängig betrieben werden, indem das krypton- und xenonhaltige Gemisch in einem Behälter vorgelegt wird. In vielen Fällen ist es aber günstig, das erfundungsgemäße Verfahren in eine Luftzerlegungsanlage zu integrieren, indem verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft in ein Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingeleitet wird, das eine Niederdrucksäule aufweist und die krypton- und xenonhaltige Fraktion der Niederdrucksäule entnommen wird. Die Entnahme geschieht vorzugsweise am Sumpf der Niederdrucksäule.

Der kryptonarme Sauerstoff kann dann durch eine Fraktion gebildet werden, die mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs der Niederdrucksäule entnommen wird.

Als Inertgas für die Austauschsäule kann beispielsweise Argon verwendet werden. Vorzugsweise wird das Inertgas bei der Erfindung durch eine Stickstofffraktion aus dem Rektifiziersystem gebildet. Im Falle eines Zweisäulensystems mit Hochdrucksäule und Niederdrucksäule ist es besonders günstig, das Inertgas aus dem oberen Bereich der Hochdrucksäule zu entnehmen.

Die Austauschsäule kann durch indirekten Wärmeaustausch in einem Sumpfverdampfer beheizt werden. Als Heizmittel kann beispielsweise eine kondensierendes Gas (etwa ein Teilstrom der Einsatzluft oder eine Gasfraktion aus der Hochdrucksäule) oder eine Flüssigfraktion eingesetzt werden, die in dem Sumpfverdampfer fühlbare Wärme abgibt. Vorzugsweise wird gasförmiger Stickstoff verwendet, der beispielsweise aus dem oberen Bereich der Hochdrucksäule stammt. Zum Beispiel wird Stickstoffgas vom Kopf der Hochdrucksäule zu einem Teil als Inertgas in die Austauschsäule eingeleitet und zu einem anderen Teil zur indirekten Beheizung des Sumpfs der Austauschsäule genutzt.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung gemäß Patentanspruch 10.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand von in den Zeichnungen schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine erste Variante mit Einspeisung der krypton- und xenonhaltigen Fraktion an zwei verschiedenen Stellen der Austauschsäule und

Fig. 2 eine andere Variante der Erfindung mit Einspeisung von kryptonarmem Flüssigsauerstoff am Kopf der Austauschsäule.

In dem Schema von Fig. 1 tritt ein erster Einsatzluftstrom, der auf 6 bar verdichtet und anschließend gereinigt und auf etwa Taupunkt abgekühlt wurde, über Leitung 4 in die Hochdrucksäule 2 einer Doppelsäule 1 ein. Stickstoff 6 und Rohsauerstoff 7 werden nach Unterkühlung in einem Gegenströmer 5 mindestens zum Teil in die Niederdrucksäule 3 eingespeist. Hochdruck- und Niederdrucksäule stehen über einen Kondensator-Verdampfer 10 in Wärmeaustauschbeziehung. Aus dem oberen Bereich der Niederdrucksäule 3 werden reiner und unreiner Stickstoff 8, 9 als Produkte entnommen und im Gegenströmer 5 sowie im nicht dargestellten Hauptwärmetauscher angewärmt. (Andere mögliche Anstiche, beispielsweise zur Direkeinspeisung von Luft in die Niederdrucksäule oder zum Anschluß einer Rohargon-säule sind in der Zeichnung nicht dargestellt.) Die Betriebsdrücke von Hochdrucksäule und Niederdrucksäule betragen in dem Beispiel 5,1 beziehungsweise 1,3 bar am Kopf.

Eine Sauerstoffproduktfraktion 11 wird drei Böden oberhalb des Niederdrucksäulensumpfs entnommen. In dem Beispiel ist eine Flüssigentnahme mit anschließender Innenverdichtung mittels einer Pumpe 12 dargestellt; der flüssig auf Druck gebrachte Produktsauerstoff 13 wird anschließend auf bekannte Weise durch indirekten Wärmeaustausch verdampft und angewärmt. Alternativ dazu kann die Sauerstofffraktion in gasförmigem Zustand auf etwa der gleichen Höhe aus der Niederdrucksäule 3 abgeführt und anschließend angewärmt werden.

Zusätzlich zur Innenverdichtung (oder auch als Alternative) kann über Leitung 30 ein Flüssigsauerstoffprodukt abgezogen werden. Diese Leitung kann stromaufwärts oder (wie in der Zeichnung dargestellt) stromabwärts der Pumpe 12 angeordnet sein.

Über Leitung 16 wird eine krypton- und xenonhaltige Fraktion der Niederdrucksäule entnommen, in einer Pumpe 17 auf einen Druck von 4 bar gebracht und einer Austauschsäule 15 zugeführt. Über Leitung 25 wird ein erster Teil, beispielsweise 80% der gesamten krypton- und xenonhaltigen Fraktion 16, einer Zwischenstelle der Austauschsäule 15 zugeleitet; ein zweiter Teil 26, beispielsweise der Rest, wird auf den Kopf der Austauschsäule 14 aufgegeben. Die Einspeisestelle des Stroms 25 liegt beispielsweise 12 praktische oder theoretische Böden oberhalb des Sumpfs bei einer Gesamtzahl von 25 praktischen beziehungsweise theoretischen Böden in der Austauschsäule 15.

Gasförmiger Stickstoff vom Kopf der Hochdrucksäule 2 dient einerseits als Inertgas 19, das der krypton- und xenonhaltigen Fraktion in der Austauschsäule 15 entgegengeschickt wird. Ein anderer Teil 20 dient als Heizmittel für den Sumpfverdampfer 21 der Austauschsäule 15. Auf der Verflüssigungsseite des Sumpfverdampfers 21 gebildetes Kondensat 22 fließt in die Hochdrucksäule zurück oder wird in die Niederdrucksäule eingeleitet (nicht dargestellt). Die Austauschsäule wird in dem Beispiel unter einem Druck von 3,4 bar am Kopf betrieben.

Vom Sumpf der Austauschsäule 15 wird ein krypton- und xenonangereichertes Gemisch 23 abgezogen. Es kann in ei-

nem Tank gesammelt oder direkt weiteren Verfahrensschritten zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon zugeführt werden. Das Kopfgas 24 der Austauschsäule 15 wird an geeigneter Stelle in die Niederdrucksäule 3 eingeführt oder direkt einem Restgasstrom (zum Beispiel in Leitung 9) zugeleitet (nicht dargestellt).

In Abwandlung der zeichnerischen Darstellung kann der Kondensator-Verdampfer 10 auch als Fallfilmverdampfer ausgebildet sein. In diesem Fall kann die Pumpe 17 gleichzeitig für die Aufgabe von Flüssigkeit auf den Fallfilmverdampfer verwendet werden.

Bei Fig. 2 wird nur ein Teil des über Leitung 11 abgeführten Flüssigsauerstoffs als Sauerstoffprodukt 13, 30 gewonnen, während ein anderer Teil 27 dem oberen Bereich der Austauschsäule 15 als kryptonarme Rücklaufflüssigkeit zugeleitet wird. Die krypton- und xenonhaltige Fraktion wird hier ausschließlich einer Zwischenstelle (Leitung 25) der Austauschsäule 15 zugeführt, die beispielsweise 12 praktische oder theoretische Böden oberhalb des Sumpfs der Austauschsäule angeordnet ist. Die Gesamtzahl der praktischen beziehungsweise theoretischen Böden in der Austauschsäule 15 beträgt in dem Beispiel 15. Diese Maßnahmen führen zu einer besonders hohen Krypton- und Xenonausbeute.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines krypton- und/oder xenonangereicherten Gemisches aus einer krypton- und xenonhaltigen Fraktion durch Gegenstrom-Stoffaustausch in einem Rektifiziersystem, das eine Austauschsäule (15) aufweist, wobei bei dem Verfahren

- eine krypton- und xenonhaltige Fraktion (16) mindestens zu einem ersten Teil (25) der Austauschsäule (15) an einer Zwischenstelle zugeführt wird,
- dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) ein Inertgas (19) zugeführt wird und
- das krypton- und/oder xenonangereicherte Gemisch (23) aus dem unteren Bereich der Austauschsäule (15) abgezogen wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

– dem oberen Bereich der Austauschsäule (15) eine flüssige Sauerstofffraktion (26, 27) zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die flüssige Sauerstofffraktion durch einen zweiten Teil (26) der krypton- und xenonhaltigen Fraktion gebildet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die flüssige Sauerstofffraktion durch kryptonarmen Sauerstoff (27) gebildet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft (4) in ein Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingeleitet wird, das eine Niederdrucksäule (3) aufweist und die krypton- und xenonhaltige Fraktion (16) der Niederdrucksäule (3) entnommen wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, bei dem der praktisch kryptonfreie Sauerstoff durch eine Fraktion (11) gebildet wird, die mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs der Niederdrucksäule (3) entnommen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Inertgas (19) durch eine Stickstofffraktion aus dem Rektifiziersystem gebildet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 6, bei dem das Rektifiziersystem eine Hochdrucksäule (2) aufweist und die Stickstofffraktion (18, 19) aus dem oberen Bereich der Hochdrucksäule (2) entnommen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei

dem die Austauschsäule (15) einen Sumpfverdampfer (21) aufweist, in dem Stickstoff (20) als Heizmittel verwendet wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, bei dem Stickstoff (18, 20) aus der Hochdrucksäule (2) als 5 Heizmittel für den Sumpfverdampfer (21) verwendet wird.

10. Vorrichtung zur Gewinnung eines krypton- und/ oder xenonangereicherten Gemischs durch Tieftemperaturzerlegung mit 10

– einem Rektifiziersystem, das eine Austauschsäule (15) aufweist,

– mit Mitteln (16, 25) zur Einleitung einer krypton- und xenonhaltigen Fraktion (16) in den mittleren Bereich der Austauschsäule, 15

– mit einer Inertgasleitung (19) zur Einleitung von Inertgas in den unteren Bereich der Austauschsäule (15) und

– mit einer Entnahmleitung (23) zum Abziehen von krypton- und/oder xenonangereichertem Ge- 20 misch (23) aus dem unteren Bereich der Austauschsäule (15), gekennzeichnet durch

– eine Flüssigsauerstoffleitung (26, 27), die mit dem oberen Bereich der Austauschsäule (15) ver- 25

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 2

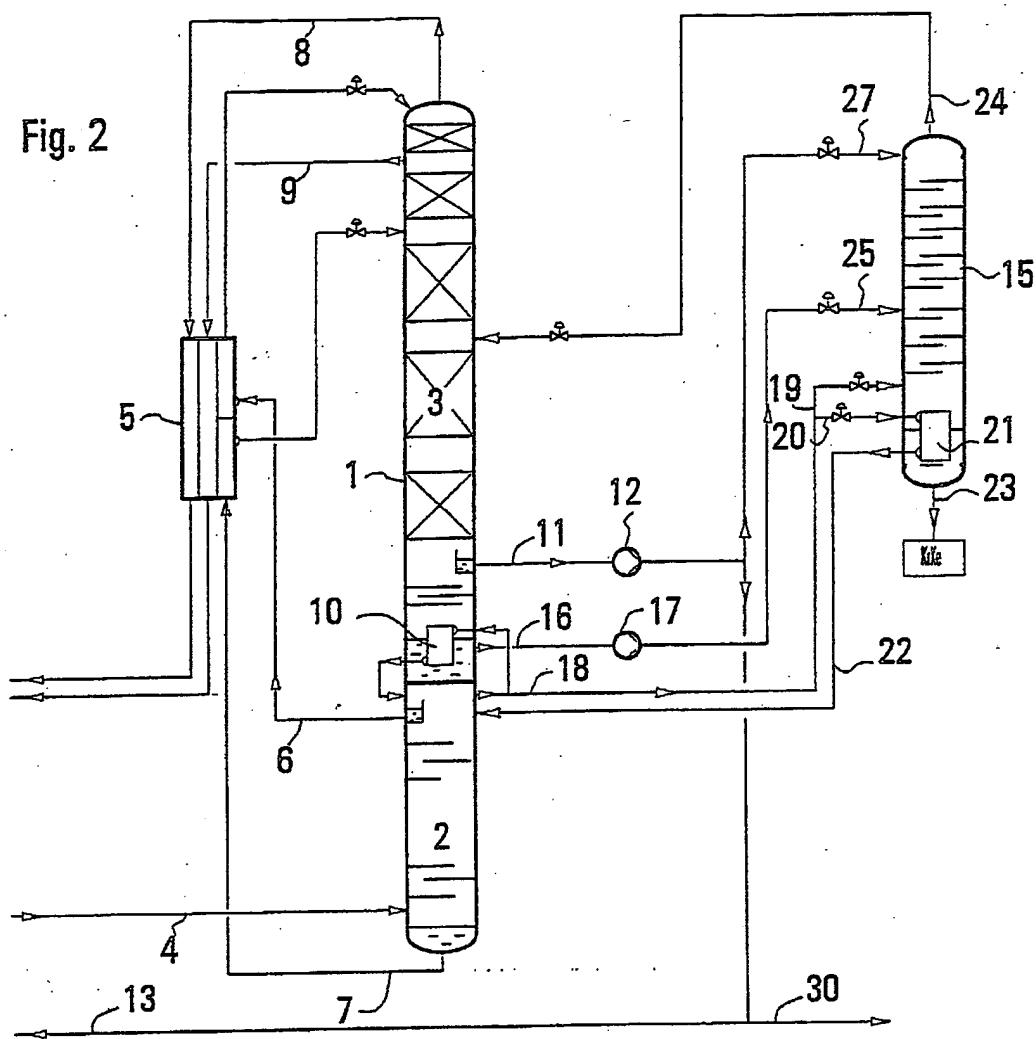


Fig. 1

